

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158048

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
A 6 1 K 7/13

識別記号

F I  
A 6 1 K 7/13

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平9-329998

(22) 出願日 平成9年(1997)12月1日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 木村 桂三

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

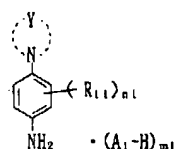
(54) 【発明の名称】 ジアルキルアニリン化合物を配合する染毛剤組成物

(57) 【要約】

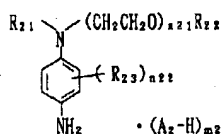
【課題】 伸展性、塗布性、耐洗浄性に優れた染毛剤組成物を提供する。

【解決手段】 一般式 (I) または (II) で表わされる化合物を少なくとも 1 種を配合する染毛剤組成物。

【化 1】



一般式 (I)

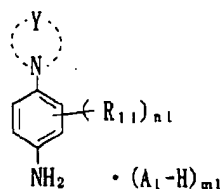


一般式 (II)

(R<sub>11</sub>は、アルキル基等の置換基を、Yはアルキル基等で置換されたテトラメチレン基などを、n<sub>1</sub>は0~4を、A<sub>1</sub>-Hは酸を、m<sub>1</sub>は0、1、2等を表す。R<sub>12</sub>はメチル基等のアルキル基などを、R<sub>21</sub>は水素原子、アルキル基などを、R<sub>22</sub>はアルキル基等の置換基を、n<sub>21</sub>は2~8を、n<sub>22</sub>は0~4を、A<sub>2</sub>-Hは酸を表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式 (I) または (II) で表わされる化合物の少なくとも1種を配合することを特徴と



一般式 (I)

一般式 (I) において、式中  $R_{11}$  は置換基を表わし、Y は炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子の少なくとも何れか一種を含む置換基にて置換されてテトラメチレン基、ペンタメチレン基またはヘキサメチレン基を表わす。 $n_1$  は0または1~4の整数を表わし、 $n_1$  が2以上の場合、 $R_{11}$  は同一でも異なってもよく、また互いに環を形成しても良い。また、Yの一部と $R_{11}$ が互いに環を形成することはない。 $A_1$  は酸根、すなわち $A_1-H$ は酸を表わし、 $m_1$  は0または正の整数を表わす。

一般式 (II) において、式中  $R_{21}$  はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、 $R_{22}$  は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、 $R_{23}$  は置換基を表わす。 $n_{21}$  は2~8の整数を表わし、 $n_{22}$  は0または1~4の整数を表わし、 $n_{22}$  が2以上の場合、 $R_{23}$  は同一でも異なってもよく、また互いに環を形成してもよい。また、 $R_{21}$ は $R_{23}$ と環を形成することはない。分子内に4個以上のヒドロキシ基を有することはない。 $A_2$  は酸根、すなわち $A_2-H$ は酸を表わし、 $m_2$  は0または正の整数を表わす。

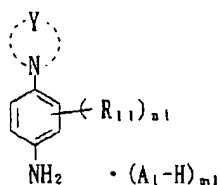
## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は4-アミノ-N, N-ジアルキルアニリン化合物を含有する染毛剤組成物に関するものであり、特に酸化染毛剤組成物に関し、染毛処理の際に伸展性、塗布性、均染性、耐洗浄性に優れたものである。

## 【0002】

【従来の技術】 染毛剤には、一時的着色剤、半永久染毛剤、永久染毛剤があり、酸化染毛剤は永久染毛剤の中で

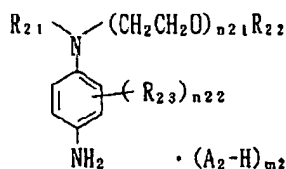


一般式 (I)

【0006】 一般式 (I) において、式中  $R_{11}$  は置換基を表わし、Y は炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子の少なくとも何れか一種を含む置換基にて置換されたテトラメチレン基、ペンタメチレン基またはヘキサメチ

レン基を表わす。 $n_1$  は0または1~4の整数を表わし、 $n_1$  が2以上の場合、 $R_{11}$  は同一でも異なってもよく、また互いに環を形成しても良い。また、Yの一部と $R_{11}$ が互いに環を形成することはない。 $A_1$  は酸

## 【化1】



一般式 (II)

最も広く使用されているものであり、染毛剤中の酸化染料が毛髪に浸透した後に酸化重合が起こり発色し、結果として毛髪を化学的に染着するため染着力が強く、色持ちが良い。この酸化染毛剤は、通常酸化染料を含む第一剤と、酸化剤を含む第二剤とを使用時に混合した後、毛髪に塗布して染毛する2剤型が多いが、粉末剤で使用時に水と混合して用いる1剤型や、3剤以上の多剤型もある。何れの場合も、酸化染毛剤は酸化重合反応によって化学的に毛髪を染める。従って酸化染毛剤の毛髪への塗布性が悪いと染色ムラ等を生じやすい。この染色ムラを防ぐために染毛剤組成物を毛髪に塗布する際に、すばやく、均一に塗布できるように、酸化染毛剤組成物に各種溶剤、分散媒等を添加して液の流動性を高くする工夫や、あるいは特開平9-20628号公報に記載されているように増粘剤の工夫がなされてきたが、更なる改良が望まれた。また、繰り返しシャンプーしても色落ちしない、一層の堅牢性が要求されてきた。

## 【0003】

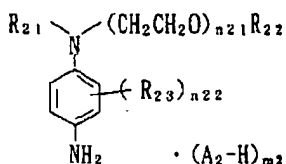
【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、染毛処理の際に伸展性、塗布性、均染料、耐洗浄性に優れた酸化染毛剤組成物を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題は以下に示す方法によって達成された。すなわち、下記的一般式 (I) または (II) で表わされる化合物の少なくとも1種を配合することを特徴とする染毛剤組成物。

## 【0005】

## 【化2】



一般式 (II)

レン基を表わす。 $n_1$  は0または1~4の整数を表わし、 $n_1$  が2以上の場合、 $R_{11}$  は同一でも異なってもよく、また互いに環を形成しても良い。また、Yの一部と $R_{11}$ が互いに環を形成することはない。 $A_1$  は酸

根、すなわち $A_1-H$ は酸を表わし、 $m_1$ は0または正の整数を表わす。一般式(II)において、式中 $R_{21}$ はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、 $R_{22}$ は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、 $R_{23}$ は置換基を表わす。 $n_{21}$ は2~8の整数を表わし、 $n_{22}$ は0または1~4の整数を表わし、 $n_{22}$ が2以上の場合、 $R_{23}$ は同一でも異なってもよく、また互いに環を形成してもよい。また、 $R_{21}$ は $R_{23}$ と環を形成することはない。 $A_2$ は酸根、すなわち $A_2-H$ は酸を表わし、 $m_2$ は0または正の整数を表わす。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】次に一般式(I)、(II)で表わされる化合物を更に詳細に説明する。本発明にいうアルキル基とは、直鎖、分岐、環状のアルキル基であり、置換基を有していてもよい。一般式(I)において、式中 $R_{11}$ は置換基を表わし、置換基の例としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホン基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリル基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、メルカプト基である。これらはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、メルカプト基またはその他酸素原子、窒素原子、イオウ原子もしくは炭素原子で形成される置換基で置換されていてもよい。

【0008】更に詳しく $R_{11}$ の例を示す。ハロゲン原子としては例えば、弗素原子、塩素原子である。アルキル基としては炭素数1~25、好ましくは炭素数1~15の直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $t$ -ブチル、ヒドロキシメチル、メルカプトメチル、2-ヒドロキシエチル、2-メルカプトエチル、3-ヒドロキシプロピル、ベンジル、2-メタンスルホンアミドエチル、3-メタンスルホンアミドプロピル、2-メタンスルホンエチル、2-メトキシエチル、シクロペンチル、2-アセトアミドエチル、ヒドロキシメチル、2-カルボキシエチル、2-カルバモイルエチル、3-カルバモイルプロピル、2, 3-ジヒドロキシプロピル、2, 3-ジメルカプトプロピル、3, 4-ジヒドロキシブチル、メタンスルホンアミドメチル、 $n$ -ヘキシル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、2-カル

バモイルアミノエチル、3-カルバモイルアミノプロピル、4-カルバモイルアミノブチル、4-カルバモイルブチル、2-カルバモイル-1-メチルエチル、カルバモイルアミノメチル、4-ニトロブチル、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル、2-(2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ)エチル、2-[2-(2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エトキシ)エトキシ]エチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル、2-(2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ)エチル、2-[2-(2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ)エトキシ]エトキシエチル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ]エチルである。

【0009】アリール基としては炭素数6~24のアリール基で例えば、フェニル、ナフチル、 $p$ -メトキシフェニルである。ヘテロ環基としては炭素数1~5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の飽和または不飽和のヘテロ環であって環を構成するヘテロ原子の数及び元素の種類は1つでも複数であっても良く、例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾトリアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルである。アルコキシ基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のアルコキシ基で例えば、メトキシ、エトキシ、2-メルカプトエトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メチルチオエトキシ、2-メタンスルホンエトキシである。アリールオキシ基としては炭素数6~24のアリールオキシ基で例えば、フェノキシ、 $p$ -メトキシフェノキシ、 $m$ -(3-ヒドロキシプロピオンアミド)フェノキシである。アシルアミノ基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のアシルアミノ基で例えば、アセトアミド、2-メトキシプロピオンアミド、 $p$ -ニトロベンゾイルアミドである。アルキルアミノ基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のアルキルアミノ基で例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ビス-(2-メルカプトエチル)アミノ、2-ヒドロキシエチルアミノである。アニリノ基としては炭素数6~24のアニリノ基で例えばアニリノ、 $m$ -ニトロアニリノ、 $N$ -メチルアニリノである。ウレイド基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のウレイド基で例えば、ウレイド、メチルウレイド、 $N$ 、 $N$ -ジエチルウレイド、2-メタンスルホンアミドエチルウレイドである。

【0010】スルファモイルアミノ基としては炭素数0~16、好ましくは炭素数0~6のスルファモイルアミノ基で例えば、ジメチルスルファモイルアミノ、メチルスルファモイルアミノ、2-メトキシエチルスルファモイルアミノである。アルキルチオ基としては炭素数1~

16、好ましくは炭素数1~6のアルキルチオ基で例えば、メチルチオ、エチルチオ、2-フェノキシエチルチオである。アリールチオ基としては炭素数6~24のアリールチオ基でこれらは例えば、フェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-シアノフェニルチオである。アルコキシカルボニルアミノ基としては炭素数2~16、好ましくは炭素数2~6のアルコキシカルボニルアミノ基で例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、3-メタンスルホニルプロポキシカルボニルアミノである。スルホンアミド基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のスルホンアミド基で例えば、メタンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、2-メトキシエタンスルホンアミドである。カルバモイル基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のカルバモイル基で例えば、カルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-エチルカルバモイルである。スルファモイル基としては炭素数0~16、好ましくは炭素数0~6のスルファモイル基で例えば、スルファモイル、ジメチルスルファモイル、エチルスルファモイルである。スルホニル基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6の脂肪族または芳香族のスルホニル基で例えば、メタンスルホニル、エタンスルホニル、2-クロロエタンスルホニルである。アルコキシカルボニル基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のアルコキシカルボニル基で例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-ブトキシカルボニルである。ヘテロ環オキシ基としては炭素数1~5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の飽和または不飽和のヘテロ環オキシ基であって環を構成するヘテロ原子の数及び元素の種類は1つでも複数であっても良く例えば、1-フェニルテトラゾリル-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ、2-ピリジルオキシである。

【0011】アゾ基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のアゾ基で例えば、フェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-アロパノイルフェニルアゾ、4-スルホフェニルアゾである。アシルオキシ基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のアシルオキシ基で例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシ、4-ヒドロキシブタノイルオキシである。カルバモイルオキシ基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のカルバモイルオキシ基で例えば、N、N-ジメチルカルバモイルオキシ、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシである。シリル基としては炭素数3~16、好ましくは炭素数3~6のシリル基で例えば、トリメチルシリル、イソプロピルジエチルシリル、n-ブチルジメチルシリルである。シリルオキシ基としては炭素数3~16、好ましくは炭素数3~6のシリルオキシ基で例えば、トリメチルシリルオキシ、トリエチルシリルオキシ、ジイソプロピルエチルシリルオキシで

ある。アリールオキシカルボニルアミノ基としては炭素数7~24のアリールオキシカルボニルアミノ基で例えば、フェノキシカルボニルアミノ、4-シアノフェノキシカルボニルアミノ、2,6-ジメトキシフェノキシカルボニルアミノである。イミド基としては炭素数4~16のイミド基で例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミドである。ヘテロ環チオ基としては炭素数1~5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員環の飽和または不飽和のヘテロ環チオ基であって環を構成するヘテロ原子の数及び元素の種類は1つでも複数であっても良く例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2-ピリジルチオである。

【0012】スルフィニル基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のスルフィニル基で例えば、メタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル、エタンスルフィニルである。ホスホニル基としては炭素数2~16、好ましくは炭素数2~6のホスホニル基で例えば、メトキシホスホニル、エトキシホスホニル、フェノキシホスホニルである。アリールオキシカルボニル基としては炭素数7~24のアリールオキシカルボニル基で例えば、フェノキシカルボニル、2-メチルフェノキシカルボニル、4-アセトアミドフェノキシカルボニルである。アシル基としては炭素数1~16、好ましくは炭素数1~6のアシル基で例えば、アセチル、ベンゾイル、4-クロロベンゾイルである。

【0013】 $R_{11}$ として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、ヘテロ環基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アシル基、メルカプト基であり、更に好ましくはハロゲン原子、アルキル基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、メルカプト基であり、また更に好ましくはアルキル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、メルカプト基である。

【0014】 $R_{11}$ の好ましい例としては例えばメチル、イソプロピル、2-メルカプトエチル、2-チエニル、ピラゾリル、メトキシ、イソプロポキシ、ジメチルアミノ、ウレイド、メチルチオ、メルカプトである。

【0015】Yは炭素数4~20の、好ましくは4~10の、更に好ましくは4~8のテトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基を表わし、Yは炭素原

[illegible]

トキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)エチル、2-[2-(2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)エトキシ)エチル、2-(2-エトキシエトキシ)エチル、2-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシ)エチルである。

【0021】アリール基としては、炭素数6~24のアリール基で例えば、フェニル、ナフチル、p-メトキシフェニルである。ヘテロ環基としては炭素数1~5の酸素原子、窒素原子、もしくは硫黄原子を1個以上含む5員または6員の飽和または不飽和のヘテロ環であって、環を構成するヘテロ原子の数および元素の種類は1つでも複数であってもよく、例えば2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾトリアゾリル、イミダゾリル、ピラゾリルである。

【0022】 $R_{21}$ として好ましくはアルキル基、アリール基であり、最も好ましいのはアルキル基である。

【0023】 $R_{22}$ は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基とは $R_{21}$ にて示したものと同一であり、これらのうち水素原子またはアルキル基となることが好ましく、水素原子となることが最も好ましい。 $R_{23}$ は置換基を表わし、置換基とは $R_{11}$ にて示した置換基である。 $n_{21}$ は2~8の、好ましくは2~6の、更に好ましくは2~4の整数を表わす。また $R_{21}$ は次に示す一般式(III)で表わされる構造が特に好ましい。

【0024】

【化3】



【0025】一般式(III)において、式中 $R_{24}$ は水素原

子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基とは $R_{22}$ にて示したものと同一であり、これらのうち水素原子またはアルキル基となることが好ましく、水素原子となることがもっとも好ましい。 $n_{23}$ は2~8の整数を表わす。また最も好ましい $R_{21}$ は一般式(III)で表わされて、かつ $n_{23}$ が $n_{21}$ と同一となり、 $R_{24}$ が $R_{22}$ と同一となる場合である。

【0026】一般式(II)で表わされる化合物として好ましいものとしては、 $R_{21}$ が一般式(III)で表わされ、かつ $R_{24}$ と $R_{22}$ が同一で水素原子またはアルキル基、 $n_{23}$ と $n_{21}$ が同一で2~4の整数であり、 $R_{23}$ がアルキル基、アルコキシ基であり、 $n_{22}$ が0または1となる場合である。

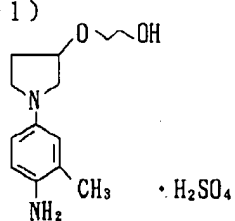
【0027】 $A_2$ は酸根、すなわち $A_2-H$ は酸を表わし、 $A_2-H$ の例としては例えば、塩酸、硫酸、磷酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、アスコルビン酸、シュウ酸等が挙げられる。 $A_2-H$ として好ましくは、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸であり、最も好ましい $A_1-H$ は硫酸、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸である。また、 $m_2$ は0または正の整数を表わし、 $m_2$ が2以上の場合 $A_2-H$ は同一でも異なってもよい。

【0028】次に本発明の一般式(I)、(II)で示される化合物の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

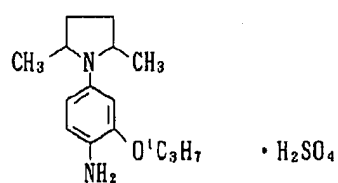
【0029】

【化4】

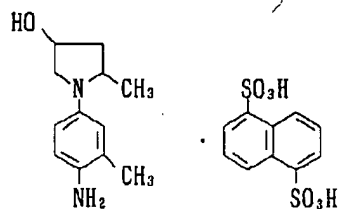
A-1)



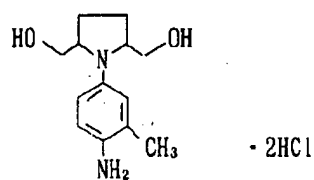
A-2)



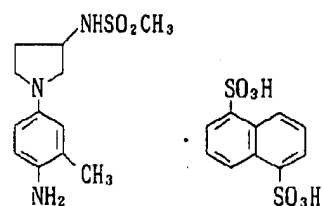
A-3)



A-4)



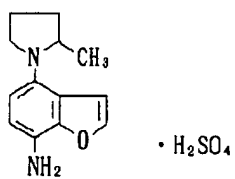
A-5)



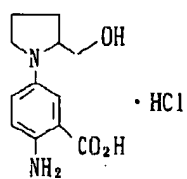
【0030】

【化5】

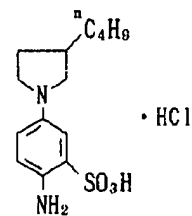
A-6)



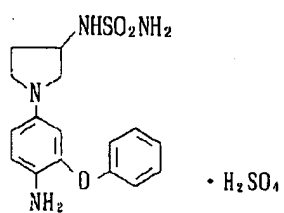
A-7)



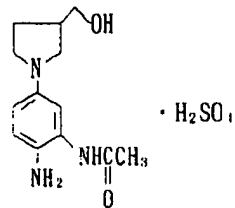
A-8)



A-9)



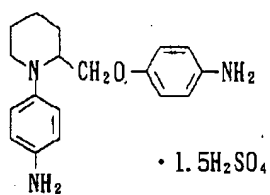
A-10)



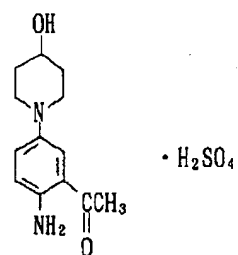
【0031】

【化6】

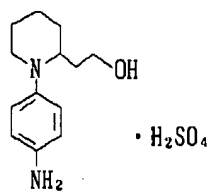
A-11)



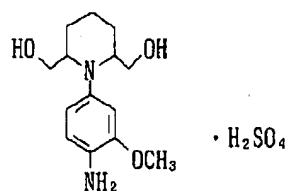
A-12)



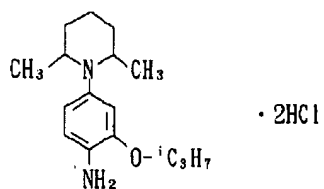
A-13)



A-14)



A-15)

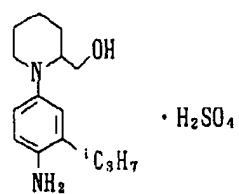


【0032】

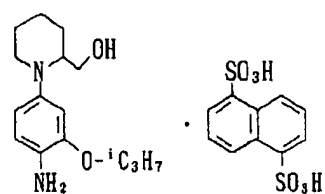
【化7】



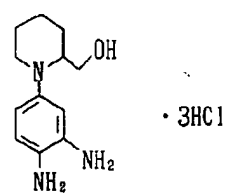
A-16)



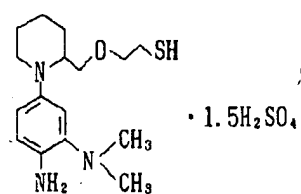
A-17)



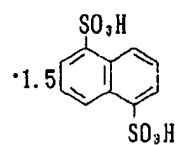
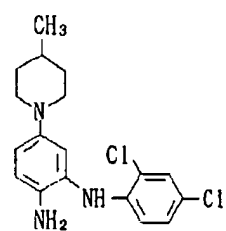
A-18)



A-19)



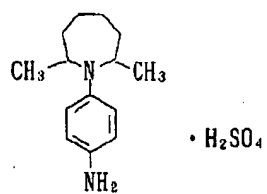
A-20)



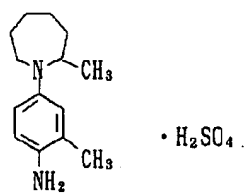
【0033】

【化8】

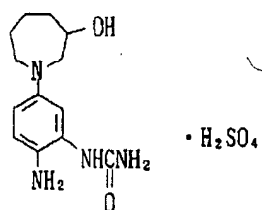
A-21)



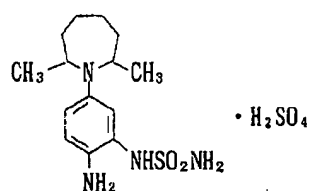
A-22)



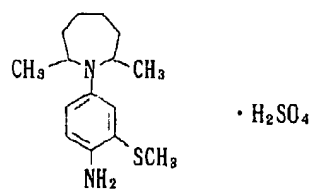
A-23)



A-24)



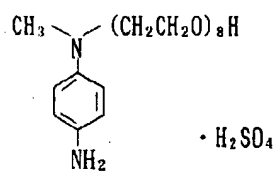
A-25)



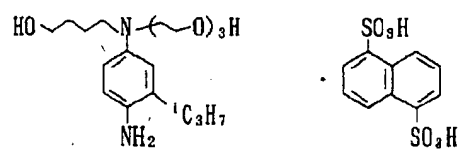
【0034】

【化9】

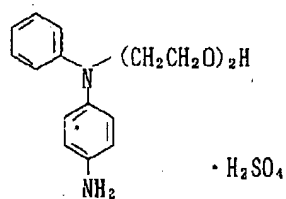
A-26)



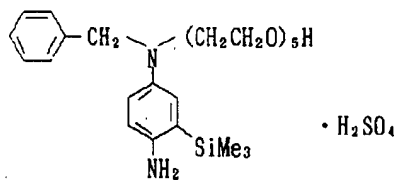
A-27)



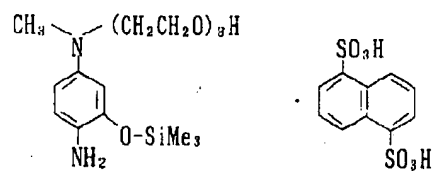
A-28)



A-29)



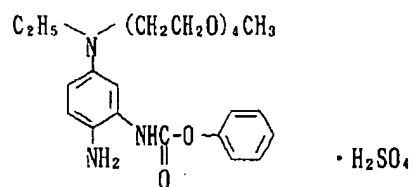
A-30)



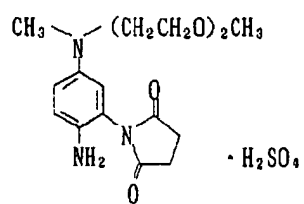
【0035】

【化10】

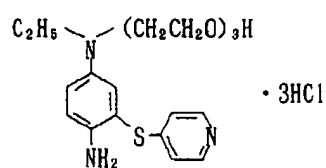
A-31)



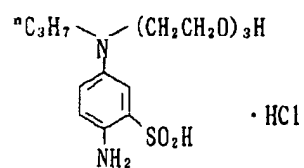
A-32)



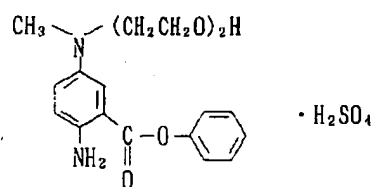
A-33)



A-34)



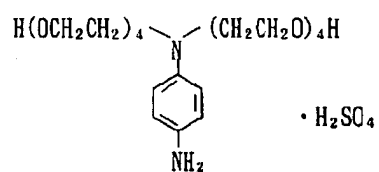
A-35)



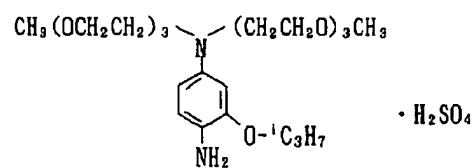
【0036】

【化11】

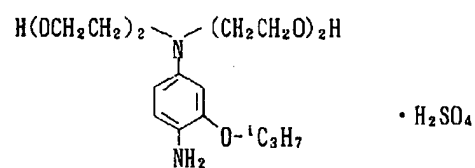
A-36)



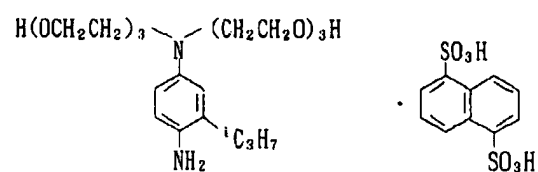
A-37)



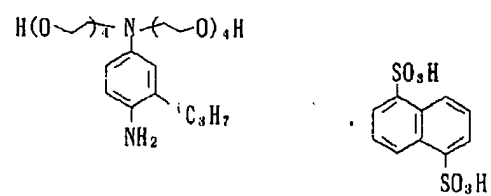
A-38)



A-39)



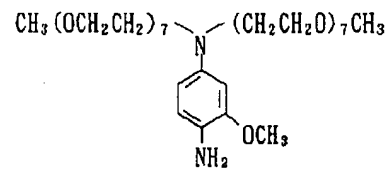
A-40)



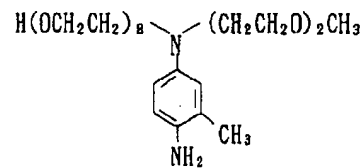
【0037】

【化12】

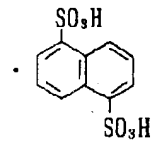
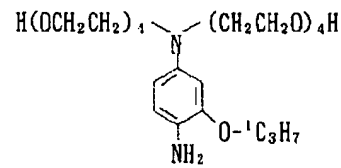
A-41)

• H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

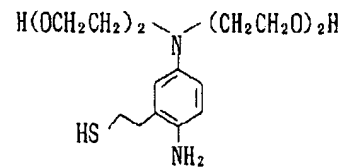
A-42)

• H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

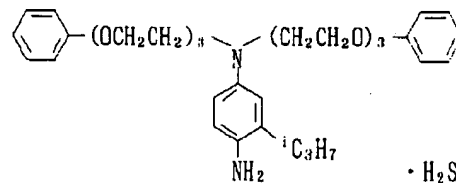
A-43)



A-44)

• H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

A-45)

• H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

【0038】これらの化合物と、前記一般式(I)、  
(II)の対応関係は以下の通りである。

一般式(I): A-1~A-25

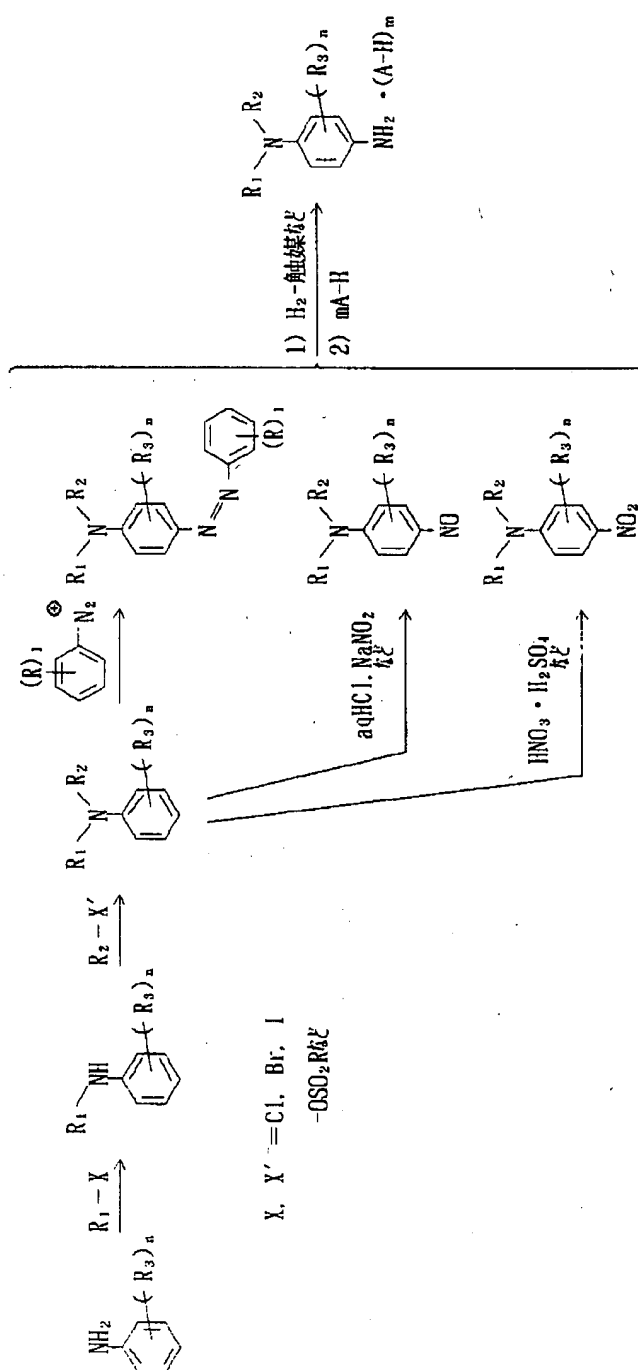
一般式(II): A-26~A-45

【0039】4-(N,N-ジアルキルアミノ)アニリ

ン化合物は例えば以下に示す合成法やそれに準じた方法  
を用いることができる。

【0040】

【化13】



【0041】合成は例えば上記の通り、まずアニリンのアミノ基にアルキル基等の導入を行う。すなわちアルキル基等を有するハロゲン化物、アルキル基等を有するアルキル或いはアリールスルホネート等との反応によりアルキル基等をまず導入する。次にアミノ基のpara位にアゾカップリング、またはニトロソ基、ニトロ基の導入を行ない、これらの生成物を還元（水素接触還元、酸性下で亜鉛による還元、還元鉄による還元など）した後、酸で造塩することで目的物が得られる。

【0042】アルキル化の反応には例えば、アルキル化

剤として対応するアルキルハロゲン化物（クロリド、ブロミド、ヨージド）、アルキルスルホネート（メシレート、トシレート等）、アルキルエステル（アセテート、ベンゾエート等）等を1つのアルキル化につき1～5当量、好ましくは1～3当量用い、塩基として有機（トリエチルアミン、ジアザビスクロウンデセン等）、または無機（炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等）の塩基を1つのアルキル化につき1～5当量、好ましくは1～3当量用い、無溶媒または溶媒として水、アミド系溶媒

(N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等)、スルホン系溶媒(スルホラン等)、スルホキシド系溶媒(ジメチルスルホキシド等)、ウレイド系溶媒(テトラメチルウレア等)、エーテル系溶媒(ジオキサン等)、アルコール系溶媒(イソプロピルアルコール、ブタノール等)等を用い、無触媒または触媒(ヨウ化ナトリウム等)の存在下、0~200度、好ましくは80~170度の反応温度の範囲にて10分~72時間、好ましくは30分~12時間の反応時間の範囲にて反応を行う。

【0043】次にアミノ基のバラ位にアゾカップリング、またはニトロソ基、ニトロ基の導入を行う。アゾカップリングは、例えば、置換、無置換のアニリンを酸(塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、酢酸等有機または無機の酸)存在下、無溶媒、または水中、または有機溶媒(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、スルホラン等スルホン系溶媒、ジメチルスルホキシド等スルホキシド系溶媒、テトラメチルウレア等ウレイド系溶媒等)中、-78~40度、好ましくは-20~30度の反応温度の範囲にて、5分~5時間、好ましくは5分~1時間の反応時間の範囲にてジアゾニウム塩に変換し、このジアゾニウム塩1~5当量、好ましくは1~2当量を無溶媒、または水中、または有機溶媒(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、スルホラン等スルホン系溶媒、ジメチルスルホキシド等スルホキシド系溶媒、テトラメチルウレア等ウレイド系溶媒等)中、-78~40度、好ましくは-20~30度の反応時間の範囲にて、5分~5時間、好ましくは5分~1時間の反応時間の範囲にてN, N-ジアアルキルアニリンとカップリングさせる。カップリング反応系は弱酸性~弱塩基性条件が好ましい。ニトロソ化は、例えば、酸(塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、酢酸等有機または無機の酸)存在下、有機(亜硝酸イソアミル等)または無機(亜硝酸ナトリウム等)のニトロソ化剤を1~5当量、好ましくは1~2当量用い、無溶媒、または溶媒として水、または無機溶媒(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、スルホラン等スルホン系溶媒、ジメチルスルホキシド等スルホキシド系溶媒、テトラメチルウレア等ウレイド系溶媒等)中、-78~40度、好ましくは-20~30度の反応温度の範囲にて、5分~5時間、好ましくは5分~1時間の反応時間の範囲にて反応を行う。ニトロ化は、例えば、無溶媒、または水中、または有機溶媒(メ

タノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、酢酸等の有機酸、無水酢酸、トリフルオロ酢酸無水物等の有機酸無水物、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、スルホラン等スルホン系溶媒、ジメチルスルホキシド等スルホキシド系溶媒、テトラメチルウレア等ウレイド系溶媒等)中、種々の濃度の硝酸(60~98%)を1~5当量、好ましくは1~1.5当量用い、単独または硫酸、無水硫酸、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸等種々の活性化剤の共存下、-78~100度、好ましくは-20~30度の反応温度の範囲にて、5分~5時間、好ましくは5分~1時間の反応時間の範囲にて反応を行う。

【0044】最後にこれらの生成物を還元(水素接触還元、酸性下で亜鉛による還元、還元鉄による還元など)することで目的物が得られる。水素接触還元は、例えば、触媒(パラジウム-炭素、ラネーニッケル等)存在下、無溶媒、または水中、または有機溶媒(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、スルホラン等スルホン系溶媒、ジメチルスルホキシド等スルホキシド系溶媒、テトラメチルウレア等ウレイド系溶媒等)中、水素圧1~500気圧、好ましくは1~200気圧の範囲にて、0~150度、好ましくは0~50度の反応温度の範囲にて、5分~72時間、好ましくは1~8時間の反応時間の範囲にて反応を行う。還元鉄による還元は、例えば、無溶媒、または水中、または有機溶媒(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、スルホラン等スルホン系溶媒、ジメチルスルホキシド等スルホキシド系溶媒、テトラメチルウレア等ウレイド系溶媒等)中、4~10当量、好ましくは4~6当量の還元鉄を用い、0.0001~1当量、好ましくは0.001~0.1当量の酸(塩酸、硫酸等の無機酸または酢酸、メタンスルホン酸等の有機酸)または酸塩(塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等)を単独または併用して用い、0~150度、好ましくは50~100度の反応温度の範囲にて、30分~72時間、好ましくは1~8時間の反応時間の範囲にて反応を行う。酸性下で亜鉛による還元を行うには、例えば、3~10当量、好ましくは3~6当量の亜鉛末を用い、酸(酢酸、メタンスルホン酸等の有機酸、塩酸、硫酸等の無機酸)の存在下、無溶媒、または水中、または有機溶媒(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒、酢酸等の有機酸、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、スルホ



ラン等スルホン系溶媒、ジメチルスルホキシド等スルホキシド系溶媒、テトラメチルウレア等ウレイド系溶媒、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸等の有機酸系溶媒等)中、0~150度、好ましくは0~100度の反応温度の範囲にて、5分~72時間、好ましくは30分~3時間の反応時間の範囲にて反応を行う。

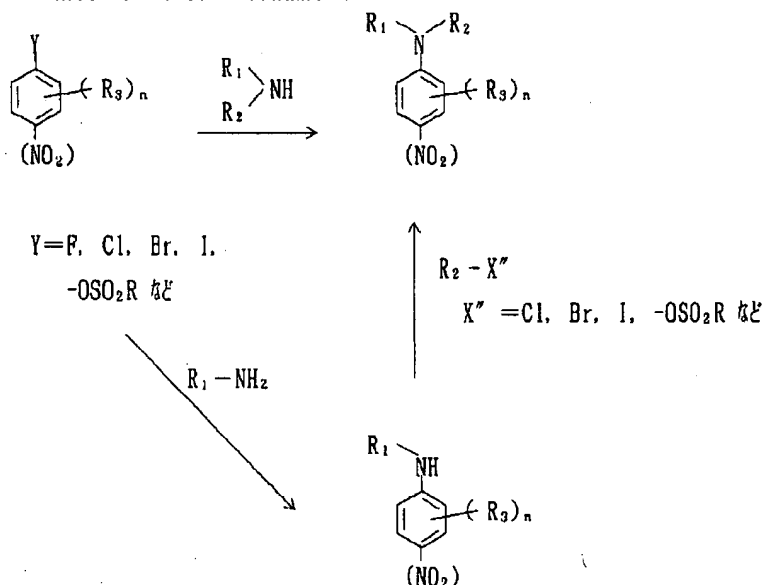
【0045】これらの反応によって得られる生成物は通常の有機合成反応の後処理に従って処理したのち、精製あるいは精製せずに供することができる。すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、カラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行い、供することができる。あるいは反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または水にあげ中和して、あるいは中和せずに遊離したものを精製せずに、或いは再結晶、カ

ラムクロマトグラフィー等にて精製する操作を単独に行い、あるいは組み合わせて行った後、供することができる。またあるいは、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、または水にあげ中和して、あるいは中和せずに有機溶媒にて抽出したものを精製せずに、あるいは晶析、カラムクロマトグラフィーにて精製する操作を単独あるいは組み合わせて行った後、供することができる。

【0046】一般式(I)の化合物の合成には、例えばジハライドを用いるか、あるいは2つのアルキル基を導入した後、炭素-炭素結合生成反応にて閉環すればよい。

【0047】

【化14】



【0048】また合成には例えば上記の通り、ハロベンゼン化合物に対するアミノ化合物の置換反応を用いることもできる。

【0049】置換反応は上に示したとおり $R_1$ 、 $R_2$ を有する2級アミン化合物、あるいは $R_1$ だけを有する1級アミン化合物を用いて行うことができる。置換反応は例えばハロベンゼン化合物などとしてフルオロベンゼン化合物、クロロベンゼン化合物、ブロモベンゼン化合物、ヨードベンゼン化合物、ベンゼンアルキルスルホネート化合物に対してアミノ化合物を1~5当量、好ましくは1~3当量用い、塩基の存在しない状態で、あるいは塩基として有機(トリエチルアミン、ジアザビスクロウンデセン等)、または無機(炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)の塩基を1~5当量、好ましくは1~3当量用い、無溶媒または溶媒として水、アミド系溶媒(N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン等)、スルホ

ン系溶媒(スルホラン等)、スルホキシド系溶媒(ジメチルスルホキシド等)、ウレイド系溶媒(テトラメチルウレア等)、エーテル系溶媒(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、アルコール系溶媒(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール等)等を単独または併用して用い、無触媒または触媒(沃化銅(I)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(O)、塩化パラジウム等を単独または併用)の存在下、0~200℃、好ましくは25~180℃の反応温度の範囲にて10分~72時間、好ましくは30分~12時間の反応時間の範囲にて行う。

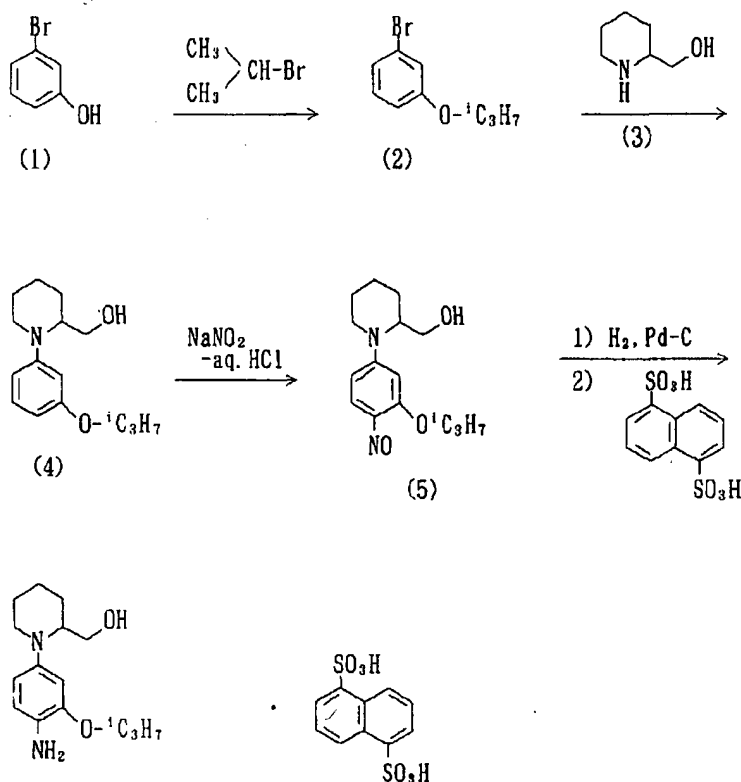
【0050】以下に本発明の化合物の具体的な合成例を示し、更に詳細に説明する。

合成例1

下記式に基づき例示化合物(A-17)を合成した。

【0051】

【化15】



(A-17)

## 【0052】・化合物(2)の合成

3ツロフラスコに化合物(1) 173.0g、炭酸カリウム276g、N,N-ジメチルアセトアミド350mlを入れ、内温85℃にて加熱撹拌しながら、ここへ2-ブロモプロパン148gを20分かけて滴下した後、そのまま3時間加熱撹拌を続けた。このものを内温30℃まで冷却し、ここへ酢酸エチル800ml、水800mlを加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を飽和食塩水100mlと水500mlの混合溶液で4回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮して、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物(2) 215gを得た(収率:100%)。

## ・化合物(4)の合成

3ツロフラスコに化合物(2) 72.6g、化合物(3) 250g、ヨウ化銅(I) 19.0gを入れ、内温130℃にて1時間加熱撹拌した。このものを30℃まで冷却し、ここへ酢酸エチル1000ml、水800mlを加えて抽出し、得られた酢酸エチル層を飽和食塩水100mlと水500mlの混合溶液で5回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮して、得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物(4) 59.0gを得た(収率:70%)。

## ・化合物(5)の合成

3ツロフラスコに化合物(4) 23.0g、塩酸26.0ml、メタノール250mlを入れ、内温を10℃以下に保ちながら、ここへ亜硝酸ナトリウム10.2gと20mlからなる水溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後内温10℃以下で3時間撹拌した後、アスピレーターを用いてメタノールを減圧下にて留去し、ここへ酢酸エチル300ml、水100mlを加えた後、重曹40gを添加して中和操作を行った後、分液し、得られた酢酸エチル層を飽和食塩水50mlと水100mlの混合溶液で4回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮して、目的の化合物(5)を粗生成物として得た。このものは精製することなく、そのまま次工程に供した。

## ・例示化合物(A-17)の合成

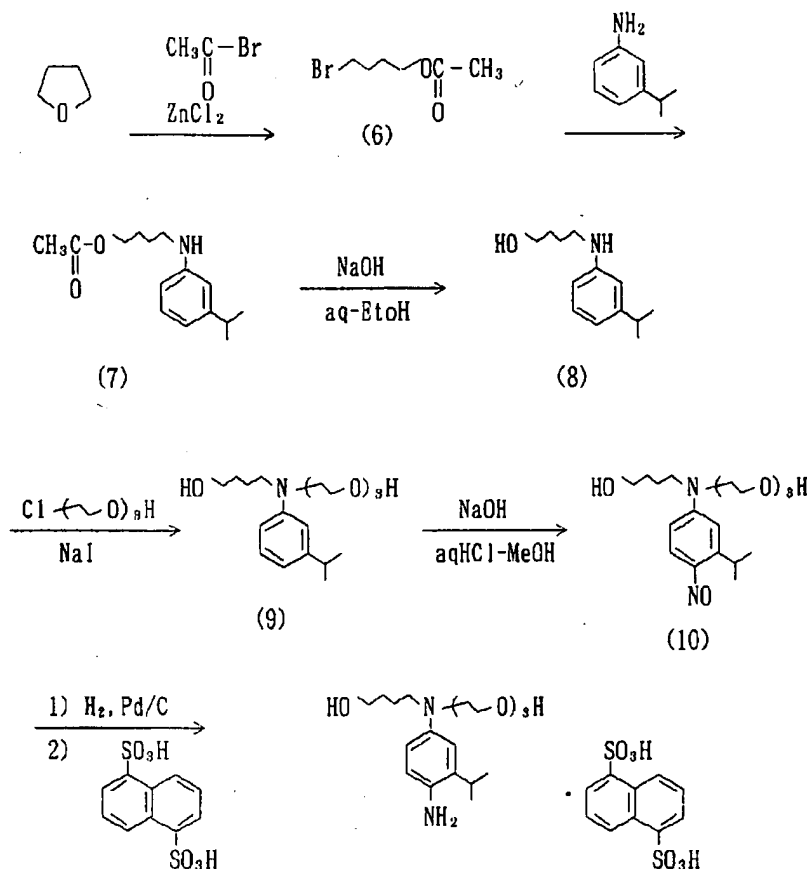
オートクレーブに先の工程で得られた化合物(5)、エタノール100ml、パラジウム-炭素(10%) 5gを入れ、水素圧100気圧で室温にて5時間撹拌した。得られた反応混合物にナフタレン-1,5-ジスルホン酸・4水和物33.1gをメタノール66mlに溶かした溶液を添加して濾過したのち、濾液から析出した結晶を濾過して、目的の例示化合物(A-17) 43.2gを得た(収率:85%)。

## 【0053】合成例2

下記式に従い、本発明の例示化合物(A-27)を合成した。

【0054】

【化16】



例示化合物 (A-27)

## 【0055】・化合物(6)の合成

テトラヒドロフラン441g、塩化亜鉛0.30gを3ツ口フラスコに入れ、室温下、攪拌しながらここへ臭化アセチル500gを1時間30分かけて滴下した。フラスコの内温は18℃から60℃まで上昇した。滴下終了後内温87℃にて1時間30分加熱攪拌した後、内温25℃まで冷却し、ここへ酢酸エチル1.5リットルと水2リットルを加え、攪拌しながら重曹にて中和し、抽出した。得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥後、濃縮した残留物を蒸留して120~122℃/35mmHgの留分を集め、目的の化合物(6)760gを得た(収率96%)。

## ・化合物(7)の合成

m-イソプロピルアニリン40.5g、重曹50.4gとN,N-ジメチルアセトアミド150mlを3ツ口フラスコに入れ、内温130℃にて加熱攪拌しながらここへ化合物(6)64.3gを2時間かけて滴下したのち、更に8時間内温130℃にて加熱攪拌した。このものを内温25℃まで冷却し、酢酸エチル600ml、水500mlを加えて抽出した後、得られた酢酸エチル層を500ml

の水と100mlの飽和食塩水の混合水溶液にて4回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物(7)30.6gを得た(収率41%)。

## ・化合物(8)の合成

化合物(7)30.6gとエタノール150mlを3ツ口フラスコに入れて攪拌し、ここへ水酸化ナトリウム19.7gを水40mlに溶解した水溶液を加えた後、2時間そのまま攪拌した。このもののなかへ酢酸エチル400mlと水500mlを添加し、抽出して得られた酢酸エチル層を水300mlと飽和食塩水100mlの混合水溶液にて4回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物(8)を22.7g得た(収率89%)。

## ・化合物(9)の合成

化合物(8)22.7g、重曹18.3g、沃化ナトリウ

ム8. 2gとN, N-ジメチルアセトアミド70mlを3ツ口フラスコに入れ、内温130℃にて加熱撹拌しながらここへ2-(2-(2-クロロエトキシ)エトキシ)エタノール23.9gを10分かけて滴下したのち、更に4時間内温130℃にて加熱撹拌した。このものを内温25℃まで冷却し、酢酸エチル500ml、水400mlを加えて抽出した後、得られた酢酸エチル層を300mlの水と100mlの飽和食塩水の混合水溶液にて4回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物(9)24.3gを得た(収率:66%)。

・化合物(10)の合成

化合物(9)24.3g、メタノール200mlと塩酸20.3mlを3ツ口フラスコに入れて氷冷下撹拌しながら、ここへ亜硝酸ナトリウム5.7gを15mlの水に溶かした水溶液を10分かけて滴下した。この時内温は7~8℃であった。滴下終了後さらにそのまま8時間撹拌

を続けた後、重曹40gを加えて撹拌し、吸引濾過にて得られた濾液をロータリーエバポレーターで濃縮した。得られた残留物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物(10)を19.5g得た(収率:74%)。

・例示化合物(A-27)の合成

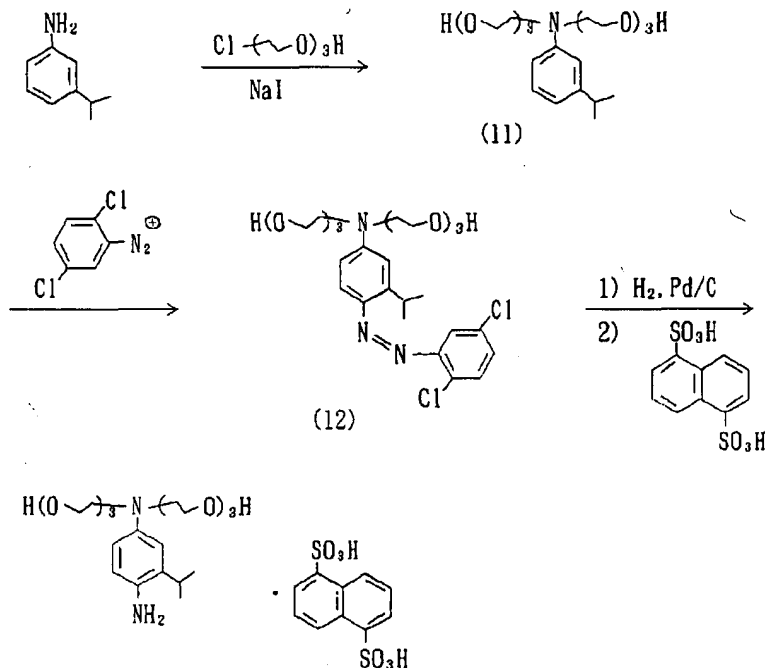
化合物(10)19.5g、エタノール100mlとパラジウム/炭素触媒(10%)3gをオートクレーブに入れ、水素圧100気圧で室温にて5時間撹拌した。得られた反応混合物を濾過し、濾液にナフタレン-1,5-ジスルホン酸・4水和物19.1gを40mlのメタノールに溶解した溶液を加えて撹拌したのち溶媒を留去し、目的の例示化合物(A-27)を33.3g得た(収率98%)。

【0056】合成例3

下記式に従い、本発明の例示化合物(A-39)を合成した。

【0057】

【化17】



例示化合物(A-39)

【0058】・化合物(11)の合成

m-イソプロピルアニリン40.6g、重曹202g、沃化ナトリウム45gとN, N-ジメチルアセトアミド300mlを3ツ口フラスコに入れ、内温130℃にて加熱撹拌しながらここへ2-(2-(2-クロロエトキシ)エトキシ)エタノール202gを30分かけて滴下したのち、更に8時間内温130℃にて加熱撹拌した。このものを内温25℃まで冷却し、酢酸エチル800ml、水800mlを加えて抽出した後、得られた酢酸エチ

ル層を700mlの水と100mlの飽和食塩水の混合水溶液にて4回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物(11)64.7gを得た(収率54%)。

・化合物(12)の合成

3ツ口フラスコに2,5-ジクロロアニリン39.4g、水500mlを入れて氷冷下撹拌しながら、ここへ硫

酸8.2mlを添加した。更に内温を8度以下に保ちながらここへ亜硝酸ナトリウム18.4gを40mlの水に溶解した水溶液を10分かけて滴下し、滴下終了後30分攪拌を続けた。他の3ツ口フラスコに化合物(11)64.7g、酢酸ナトリウム133g、酢酸97ml、メタノール500mlを入れて、氷冷下攪拌しながら先に調製したジアゾニウム塩の溶液を内温を17度以下に保ちながら添加した。途中TLCにて反応を追跡し、化合物(11)が反応系内で消失したところでジアゾニウム塩の溶液の添加を終了した。添加終了後そのまま30分攪拌を続けた後、減圧下にてメタノールを留去し、反応混合物を水にあげ、水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和し、酢酸エチル1.5リットル、水500mlを加えて抽出した。得られた酢酸エチル層を水700mlと飽和食塩水200mlの混合液にて4回洗浄し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。このものをロータリーエバポレーターにて濃縮して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物(12)53.8gを得た(収率58%)。

#### ・例示化合物(A-39)の合成

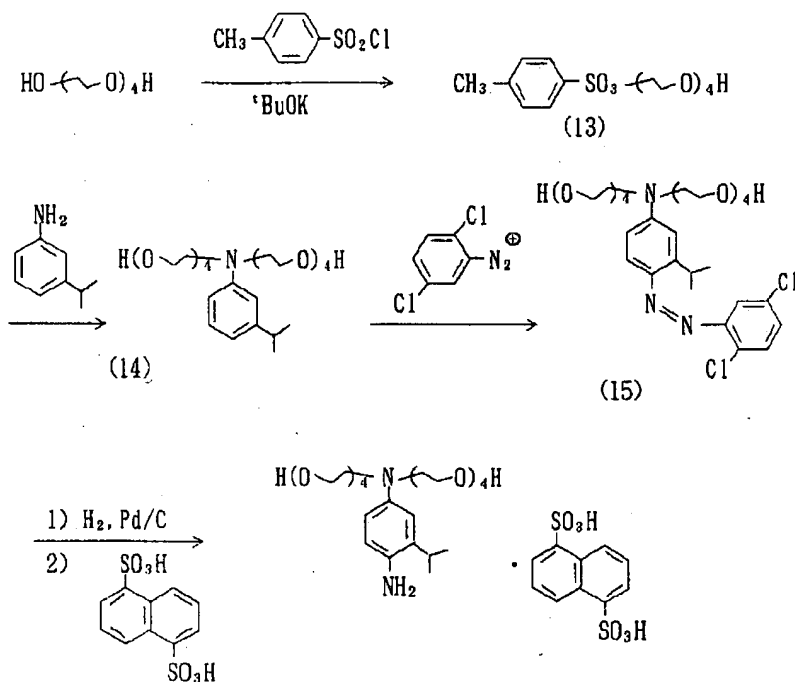
化合物(12)53.8g、パラジウム-炭素(10%)5g、エタノール200mlをオートクレーブに入れ、水素圧100気圧で室温にて5時間攪拌した。得られた反応混合物にナフタレン-1,5-ジスルホン酸・4水和物33.8gを65mlのメタノールに溶解した溶液を加えて濾過し、得られた濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮した後、酢酸エチル400mlと水400mlを加えて攪拌して溶解、分液し、得られた水層を更に酢酸エチル400mlで3回洗浄した。こうして得られた水層をロータリーエバポレーターにて濃縮した後、メタノールとエタノールの混合液から析出した結晶を濾別して、目的の例示化合物(A-39)42.9gを得た(収率65%)。

#### 【0059】合成例4

下記式に従い、本発明の例示化合物(A-40)を合成した。

#### 【0060】

#### 【化18】



#### 【0061】・化合物(13)の合成

3ツ口フラスコにテトラエチレングリコール1100g、テトラヒドロフラン1.5リットルを入れ、氷冷下にて攪拌しながらここへカリウム-tert-ブトキシド168.3gを添加した。内温は40度まで上昇した。そのまま30分攪拌を続けた後、内温を15度以下に保ちながらp-トルエンスルホンクロリド285.8gを添加した。1時間そのまま攪拌を続けた後、氷浴をはずし、室温にて3時間攪拌した。減圧下、テトラヒドロフランを

留去し、ここへ酢酸エチル1.5リットル、水2リットルを添加して抽出し、得られた酢酸エチル層を水1リットルと飽和食塩水0.4リットルの混合液にて6回洗浄した。これを無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、目的の化合物(13)243.7gを得た(収率47%)。

#### ・化合物(14)の合成

m-イソプロピルアニリン40.6g、重曹202g、

沃化ナトリウム45gとN,N-ジメチルアセトアミド300mlを3ツ口フラスコに入れ、内温130℃にて加熱攪拌しながらここへ化合物(13)376.3gを2時間かけて滴下したのち、更に12時間内温130℃にて加熱攪拌した。このものを内温25℃まで冷却し、酢酸エチル1.2リットル、水1.2リットルを加えて抽出した後、得られた酢酸エチル層を900mlの水と100mlの飽和食塩水の混合水溶液にて4回洗浄した。こうして得られた酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムにて乾燥し、ロータリーエバポレーターにて濃縮し、得られた残留物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物(14)70.2gを得た(収率48%)。

#### ・化合物(15)の合成

3ツ口フラスコに2,5-ジクロロアニリン35.0g、水500mlを入れて氷冷下攪拌しながら、ここへ硫酸73mlを添加した。更に内温を8度以下に保ちながらここへ亜硝酸ナトリウム16.3gを40mlの水に溶解した水溶液を10分かけて滴下し、滴下終了後30分攪拌を続けた。他の3ツ口フラスコに化合物(14)70.2g、酢酸ナトリウム118g、酢酸86ml、メタノール500mlを入れて、氷冷下攪拌しながら先に調製したジアゾニウム塩の溶液を内温を17度以下に保ちながら添加した。途中TLCにて反応を追跡し、化合物(14)が反応系内で消失したところでジアゾニウム塩の溶液の添加を終了した。添加終了後そのまま30分攪拌を続けた後、減圧下にてメタノールを留去し、反応混合物を水にあげ、水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和し、酢酸エチル1.5リットル、水500mlを加えて抽出した。得られた酢酸エチル層を水700mlと飽和食塩水200mlの混合液にて4回洗浄し、無水硫酸ナトリウムにて乾燥した。このものをロータリーエバポレーターにて濃縮して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の化合物(15)66.6gを得た(収率70%)。

#### ・例示化合物(A-40)の合成

化合物(15)66.6g、パラジウム-炭素(10%)7g、エタノール200mlをオートクレーブに入れ、水素圧100気圧で室温にて5時間攪拌した。得られた反応混合物にナフタレン-1,5-ジスルホン酸・4水和物36.4gを70mlのメタノールに溶解した溶液を加えて濾過し、得られた濾液をロータリーエバポレーターにて濃縮した後、酢酸エチル400mlと水400mlを加えて攪拌して溶解、分液し、得られた水層を更に酢酸エチル400mlで3回洗浄した。こうして得られた水層から水を減圧下、留去し、目的の例示化合物(A-40)76.7gを得た(収率96%)。

【0062】本発明における一般式(I)、(II)の化合物は、染毛剤組成物全体に対して0.001重量%~40重量%配合されるのが好ましく、更に好ましくは0.01重量%~30重量%である。

【0063】本発明の一般式(I)の化合物は、通常カラーと呼ばれるフェノール化合物等とともに髪に浸透し、酸化剤の働きで色素を形成する結果、染毛する方式に用いることが好ましい。

【0064】また、酸化剤としては、例えば、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸カリウム、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過酸化マグネシウム、過酸化バリウム、過酸化カルシウム、過酸化ストロンチウム、硫酸塩の過酸化水素付加物、リン酸塩の過酸化水素付加物、ピロリン酸塩の過酸化水素付加物、過酸化尿素、過酸化メラミン等であり、好ましくは過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム、過ホウ酸カリウムである。

【0065】更に、ケラチン繊維特に毛髪のための染色組成物中に通常使用される化合物、例えばp-フェニレンジアミン、p-トルエンジアミン、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、p-アミノフェノール、p-メチルアミノフェノール、レゾルシン、m-フェニレンジアミン、5-アミノ-2-メチルフェノール、4-ニトロ-o-フェニレンジアミン、2-ニトロ-p-フェニレンジアミン、ピクラミン酸およびそれらの塩から選ばれる1種または2種以上の染料を添加することにより、様々な色調が得られると共に、より一層の染毛効果を得ることができる。これらの染料の配合量は、0.001重量%~30重量%であり、染毛効果の点から好ましくは0.01重量%~20重量%である。

【0066】これらの染毛剤組成物には、上記の染料の他、2,4-ジアミノフェネトール、1-メトキシ-2-アミノ-4-(2-ヒドロキシエチル)アミノベンゼン、およびそれらの塩、あるいは「医薬部外品原料規格」(1991年6月発行、薬事日報社)に記載されている染料を配合することができる。

【0067】本発明の染毛剤組成物は、本発明の効果が損われない範囲で通常の染毛剤に用いられる他の成分を配合することができる。例えば、油性成分としては、天然油脂、高級脂肪酸、ステロール類、エステル油、炭化水素油、高級アルコール等が挙げられ、好ましくは天然油脂、高級脂肪酸、ステロール類、エステル油である。天然油脂としては、例えばアボガド油、ツバキ油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、ミンク油、オリーブ油、ナタネ油、卵黄油、ゴマ油、小麦胚芽油、ヒマシ油、アマニ油、サフラワー油、綿実油、大豆油、落花生油、茶実油、コメヌカ油、ホホバ油、胚芽油、トリグリセリン、トリオクタン酸グリセリン、トリイソバルミチン酸グリセリン等の液体油脂が挙げられる。

【0068】高級脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン(ベヘニン)酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、トール酸、イソステアリン

酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸(EPA)、ドコサヘキサエン酸(DHA)等が挙げられる。ステロール類としては、例えば、コレステロール、フィトステロール等が挙げられる。

【0069】エステル油としては、ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、12-ヒドロキシステアリン酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタエリスリトール、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、セチル-2-エチルヘキサノエート、エチルヘキシルパルミテート等が挙げられる。

【0070】炭化水素油としては、流動パラフィン、オゾケライト、スクワレン、プリスタン、パラフィン、セレシン、ワセリン、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール等の直鎖高級アルコール、モノステアリルグリセリンエーテル(バチルアルコール)、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の分岐鎖高級アルコールが挙げられる。

【0071】またグリセリン、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、コンドロイチン硫酸塩、ヒアルロン酸塩、ジグリセリン、1,3-ブチレングリコール、ピロリドンカルボン酸塩、ソルビトール、マルチトール、ラクトース、オリゴ糖、小麦ポリペプチド等の保湿剤、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルシロキサン・メチル(ポリオキシエチレン)シロキサン共重合体、ゴム状ジメチルポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン等のシリコン類を配合することができる。

【0072】また、チオグリコール酸塩、L-アスコルビン酸塩、亜硫酸水素塩、ハイドロサルファイト塩、硫酸水素塩等の酸化防止剤及び安定化剤、コラーゲン加水分解物、ケラチン加水分解物、シルクプロテイン加水分解物、エラスチン加水分解物、大豆蛋白加水分解物等の蛋白質加水分解物及びこれらの四級化物を配合すること

も可能である。また、乳化剤として、他の両親媒性物質や、界面活性剤を用いることも可能である。

【0073】非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸部分エステル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油誘導体等のポリオキシエチレン系界面活性剤、オクチルポリグリコシド等のアルキルポリグリコシド類、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリンアルキルエーテル等のポリグリセリン系界面活性剤、マルチトールヒドロキシアルキルエーテル等の糖アルコールヒドロキシアルキルエーテル類、脂肪酸ジエタノールアミド等が挙げられ、高級脂肪酸塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、リン酸エステル類、アルキル硫酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類等のアニオン性界面活性剤、アミノ酸類、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルアミノオキサイド等のカチオン性界面活性剤等を適宜併用できる。

【0074】更に、例えば、エタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール等の低級アルコール類、2-エチルヘキシルアルコール、2-ヘキシルデシルアルコール、2-デシルテトラデシルアルコール、イソステアリルアルコール、セトステアリルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、セチルアルコール等の高級アルコール類等を配合することができる。また、金属イオン封鎖剤及び防腐剤としては、ヒドロキシエタンジホスホン酸塩類、フェナセチン、EDTA及びその塩、パラベン類、スズ酸塩類等が挙げられ、高分子化合物としては、ポリ(ジメチルアリルアンモニウムハライド)型カチオン性高分子、ポリエチレングリコール、エビクロルヒドリン、プロピレンアミン及び牛脂脂肪酸より得られるタロイルアミンの縮合生成物型であるカチオン性高分子、ポリエチレングリコール、エビクロルヒドリン、プロピレンアミン及びヤシ油脂肪酸より得られるココイルアミンの縮合生成物型であるカチオン性高分子、ビニルピロリドン、ジメチルアミノメタアクリレート共重合体型カチオン性高分子、第4級窒素含有セルロースエーテル型カチオン性高分子類等が挙げられる。

【0075】また、ラウリル酸ジエタノールアミド、カルボキシメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、キサンタンガム、カラギナン、アルギン酸塩、ヘクチン、フェーセラ、アラビアガム、ガツチガム、カラヤガム、トラガントガム、カンテン末、ベントナイト、架橋性ポリアクリル酸塩等の増粘剤を配合することも可能である。

【0076】更に、本発明においては、塩酸、硫酸、硝酸、燐酸、ピロリン酸、酢酸、乳酸、クエン酸、コハク

酸、酒石酸、リンゴ酸、レブリン酸、およびこれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩等のpH調節剤、色素、香料等を配合することも好ましく用いられる。

【0077】本発明の染毛剤組成物は、1剤型、あるいは酸化染料を含む第1剤と酸化剤を含む第2剤からなる2剤型、あるいはそれ以上の多剤型のいずれであってもよく、例えば、液状物、クリーム状物、ゲル状物等、ケラチン繊維の特にヒトの毛髪の色染を行うのに適する他のあらゆる状態で供することが可能である。また、保存

#### 実施例1

(試料 No. 1)

	重量%
硫酸p-トルエンジアミン	10.0
p-アミノフェノール	3.0
5-アミノ-2-メチルフェノール	1.0
レゾルシン	2.0
過炭酸ナトリウム	40.0
リン酸一水素アンモニウム	15.0
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム	2.0
エデト酸二ナトリウム	0.2
キサントガム	6.5
カルボキシメチルセルロースナトリウム	20.0
香料	0.3

上記試料の硫酸p-トルエンジアミンを等モルの(表1)に示した化合物に置き換える以外は、全く同様にして試料 No. 2~14を調製した。

(染色性、耐洗浄性試験)

#### 1. 染色性の評価

試料 No. 1~14について各々20gに水80mlを加えて混合し、染毛剤塗布液を調製した。この塗布液を白髪混じりの人毛毛束に塗布し、室温で30分間放置した後、洗浄した。染毛した人毛毛束を肉眼で観察し、染色性を以下の基準で評価した。

◎：自然な黒褐色に染まり、白髪をほぼ完全にカバーしている

○：自然な黒褐色に染まるが、白髪が若干見られる

△：褐色に染まり、やや白髪が目立つ

×：淡褐色に染まり、白髪が目立つ

#### 2. 耐洗浄性の評価

上記にて染色性評価を行った後、毛束を2等分し、一方を市販シャンプー液に浸して10回手もみ洗いした後、乾燥した。これを10回繰り返し、シャンプーの前後の毛束を並べて肉眼で比較し、耐洗浄性を以下の基準で評価した。

◎：全く褪色しない

○：かすかに褪色する

△：褪色がはっきりわかる

×：褪色が著しい

時に粉体で使用時に水を加えることにより液状物、クリーム状物、ゲル状物等となることも好ましい。また、この組成物は推進剤の存在下でエアゾル容器中に包装されることも好ましい。

【0078】

【実施例】以下に本発明を実施例により、更に詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものでない。

【0079】

(伸展性・塗布性、均染性試験) 試料1~21を用いて10人のパネラーの頭髪を染毛処理し、染毛時の伸展性・塗布性及び均染性を以下の基準で評価した。

#### 3. 伸展性・塗布性

◎：伸びが極めて良好で塗布しやすい

○：伸びが良好で塗布しやすい

△：伸びがあまり良くなく、塗布しにくい

×：伸びが悪く、塗布にムラができる

#### 4. 均染性

◎：均一に染まった

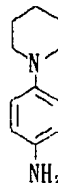
○：殆ど均一に染まった

△：染まり具合にややムラができた

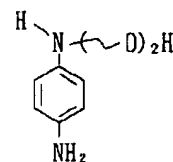
×：はっきりと染めムラができた

【0080】

【化19】



比較化合物-1



比較化合物-2

【0081】

【表1】



(表-1)

試料No	化 合 物 名	染色性	伸展性・塗布性	均染性	耐洗淨性	備 考
1	硫酸p-トルエンジアミン	○	○	○	○	比較例
2	例示化合物A-1	◎	◎	◎	◎	本発明
3	例示化合物A-2	◎	◎	◎	○	本発明
4	例示化合物A-3	◎	◎	◎	◎	本発明
5	例示化合物A-14	◎	◎	◎	◎	本発明
6	例示化合物A-15	◎	○	○	◎	本発明
7	例示化合物A-17	◎	◎	◎	◎	本発明
8	例示化合物A-19	○	◎	◎	◎	本発明
9	例示化合物A-37	◎	◎	◎	◎	本発明
10	例示化合物A-38	◎	◎	◎	◎	本発明
11	例示化合物A-43	◎	◎	◎	◎	本発明
12	例示化合物A-44	◎	◎	◎	◎	本発明
13	比較化合物-1	×	△	△	△	比較例
14	比較化合物-2	×	△	△	×	比較例

【0082】得られた結果をまとめて(表-1)に示す。(表-1)より本発明の化合物は染色性が良好で伸展性・塗布性、均染性に優れ、更に耐洗淨性も良好であることがわかる。これらの結果は本発明者により初めて

#### 実施例2

	重量%
例示化合物(A-38)	25.0
p-アミノフェノール	4.0
硫酸m-フェニレンジアミン	0.5
レゾルシン	3.0
2-ニトロ-p-フェニレンジアミン	1.0
過ホウ酸ナトリウム	30.0
ラウリル硫酸ナトリウム	8.0
ヒドロキシエチルセルロース・ヒドロキシプロピル	
トリメチルアンモニウムクロリドエーテル	2.0
エデト酸	0.2
キサンタンガム	6.0
ヒドロキシエチルセルロース	20.0
香料	0.3

上記粉末染毛剤組成物30gに水100mlを加えて混合し、染毛剤塗布液を調製した。この塗布液を白髪混じりの人毛束に塗布し、室温で20分間放置後洗淨した。結果は、毛束は自然な黒褐色に染まって白髪をほぼ完全にカバーし、耐洗淨性も良好であった。また60℃、2週間経過後の安定性も良好であった。

#### 【0084】実施例3

実施例2の例示化合物(A-38)を等モルの例示化合物(A-3)、(A-5)、(A-16)、(A-18)、(A-31)、(A-42)に置き換える以外は、全く同様にして染毛剤組成物を調製し、実施例2と同様に試験したところ、染色性、耐洗淨性が良好であった。

#### 【0085】実施例4

見出されたことであって、従来の技術からは到底予想できるものではない。

#### 【0083】

実施例2の例示化合物(A-38)を等モルの例示化合物(A-10)、(A-19)、(A-24)、(A-30)に置き換える以外は、全く同様にして染毛剤組成物を調製し、実施例2と同様に試験したところ、染毛後の毛髪のもたまりがよく、使用感に優れた染毛剤組成物が得られた。

#### 【0086】実施例5

実施例2の例示化合物(A-38)を等モルの例示化合物(A-36)、(A-39)、(A-40)、(A-43)に置き換える以外は、全く同様にして染毛剤組成物を調製し、実施例2と同様に試験したところ、頭皮は対して刺激のない、安全な染毛剤組成物であった。

#### 【0087】

【発明の効果】本発明により、染色性が良好で、染毛処理の際に伸展性・塗布性、均染性に優れ、更に耐洗浄性

の良好な染毛剤組成物を得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成10年1月28日

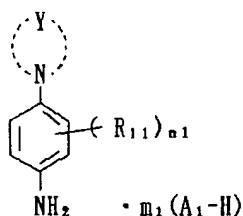
【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

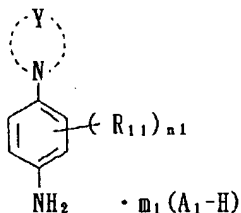
【補正方法】変更

【補正内容】



一般式 (I)

一般式 (I) において、式中  $R_{11}$  は置換基を表わし、Y は炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子の少なくとも何れか一種を含む置換基にて置換されたテトラメチレン基、ペンタメチレン基またはヘキサメチレン基を表わす。 $n_1$  は0または1~4の整数を表わし、 $n_1$  が2以上の場合、 $R_{11}$  は同一でも異なってもよく、また互いに環を形成してもよい。また、Yの一部と  $R_{11}$  が互いに環を形成することはない。 $A_1$  は酸根、すなわち  $A_1-H$  は酸を表わし、 $m_1$  は0または正の整数を表わす。一般式 (II) において、式中  $R_{21}$  はアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、 $R_{22}$  は水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、 $R_{23}$  は置換基を表わす。 $n_{21}$  は2~8の整数を表わし、 $n_{22}$  は0または1~4の整数を表わし、 $n$



一般式 (I)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

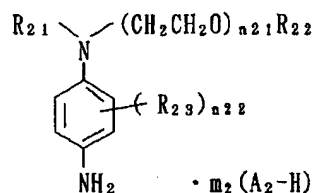
【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】 $A_2$  は酸根、すなわち  $A_2-H$  は酸を表わし、 $A_2-H$  の例としては例えば、塩酸、硫酸、磷酸、

【請求項1】 下記の一般式 (I) または (II) で表わされる化合物の少なくとも1種を配合することを特徴とする染毛剤組成物。

【化1】



一般式 (II)

$n_{22}$  が2以上の場合、 $R_{23}$  は同一でも異なってもよく、また互いに環を形成してもよい。また、 $R_{21}$  は  $R_{23}$  と環を形成することはない。分子内に4個以上のヒドロキシ基を有することはない。 $A_2$  は酸根、すなわち  $A_2-H$  は酸を表わし、 $m_2$  は0または正の整数を表わす。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

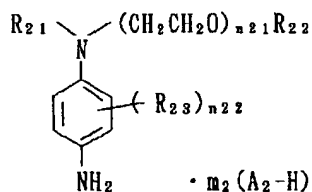
【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】

【化2】



一般式 (II)

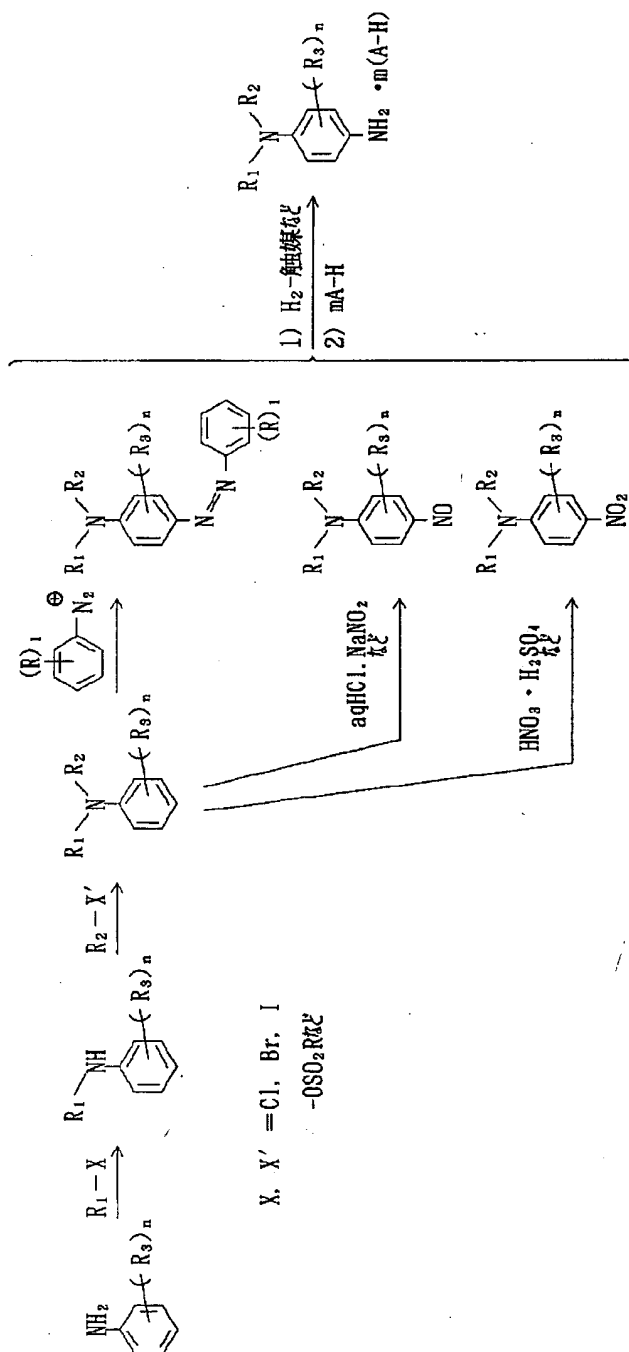
p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸、アスコルビン酸、シュウ酸等が挙げられる。 $A_2-H$  として好ましくは、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸であり、最も好ましい  $A_2-H$  は硫酸、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸である。また、 $m_2$  は0または正の整数を表わし、 $m_2$  が2以上の場合  $A_2-H$

【補正内容】

【0040】

【化13】

— — — — —

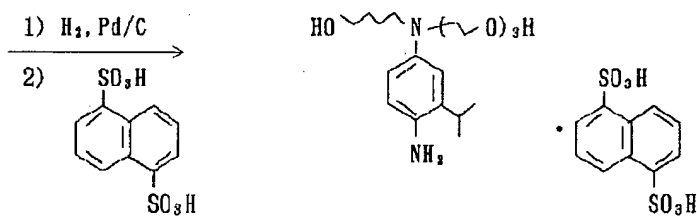
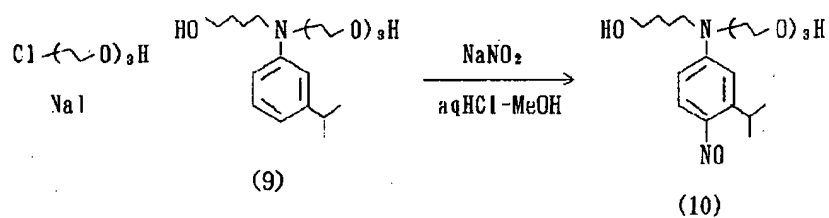
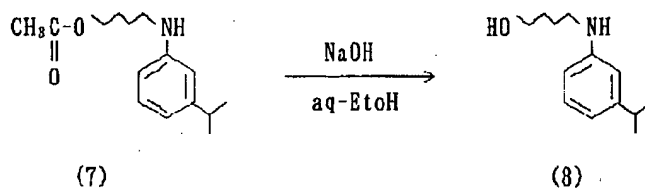
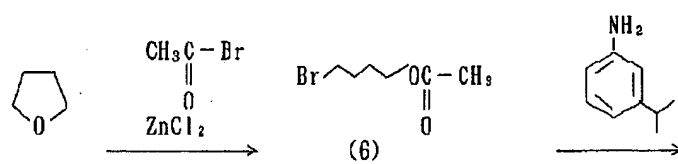


【補正内容】

【0054】

【化16】

TABLE 1



例示化合物 (A-27)